قانون دالتون للضغوط الجزيئية :

الضغط الكلي لمزيج مؤلف من عدة غازاتهو مجموع ضغوط الغازات المكونة للمزيج فيما لو اشغل كل غاز حجم الاناء بمفرده عند نفس درجة الحرارة .

الضغط الجزئي: هو الضغط الذي يحدثه كل غاز من غازات المزيج فأذا كان P هو الضغط الكلي لمزيج غازي .

$P_1,P_2,P_3,.......Pi$ هي ضغوط مكونات المزيج الموجودة في نفس الحجم فيكون

$$P=P_1+P_2+P_3+.......+Pi \quad (27-1)$$

وبالتعويض عن الضغط بما يساويه من القانون العام للغازات المثالية

$$P = n_1\left(\frac{RT}{V}\right)+ n_2\left(\frac{RT}{V}\right)+ n_3\left(\frac{RT}{V}\right)+.......+ n_i\left(\frac{RT}{V}\right) \quad (28-1)$$

حيث $n_1,n_2,n_3,.....,ni$ هي عدد مولات مكونات المزيج و V حجم الاناء الذي توجد فيه الغازات جميعا بدرجة T.

$$P = (n1+n2+n3+.....+ni)\, RT/V \quad (29-1)$$

$$P = \frac{RT}{V}\sum_i^1 ni \qquad (30-1)$$

وبأفتراض ان $\sum_i^1 ni = n$

n هو العدد الكلي لمولات الغازات التي يتألف منها المزيج الغازي وعند التعامل مع الغاز يفضل استعمال كميات كسر الضغط او كسر الحجم او كسر المول للدلالة على مقداره في المزيج الغازي .

$$xi = \frac{pi}{p} = \frac{ni\left(\frac{RT}{V}\right)}{n\left(\frac{RT}{V}\right)} = \frac{ni}{n} \qquad (31-1)$$

$$=\sum_i xi = 1 \qquad (32-1)\frac{n1}{n}+\frac{n2}{n}+\frac{n3}{n}+\cdots+\frac{ni}{n}$$

$$\frac{\sum pi}{p} = 1 \quad , \quad \frac{\sum vi}{v} = 1$$

اي ان مجموع الكسور الضغطية او الحجمية او المولية لمكونات مزيج غازي يجب ان يساوي الواحد الصحيح .

قانون كراهام للنفاذ:

توصل كراهام من خلال تجاربه الى ان سرعة نفاذ الغازات خلال الثقوب الصغيرة يتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز ومع الكتلة المولية. كما في المعادلة $(33-1)$.

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

v_1,v_2 = سرعة نفاذ الغازين

ρ_1,ρ_2 = كثافة الغازين

M_1 , M_2 = الكتلة المولية للغازين.

وبتطبيق القانون على نفاذ غازي الهيدروجين والاوكسجين من خلال ثقوب معينة نتوصل الى

$$\frac{vH_2}{vO_2} = \sqrt{\frac{\rho O_2}{\rho H_2}} = \sqrt{\frac{MO_2}{MH_2}} \qquad (34-1)$$

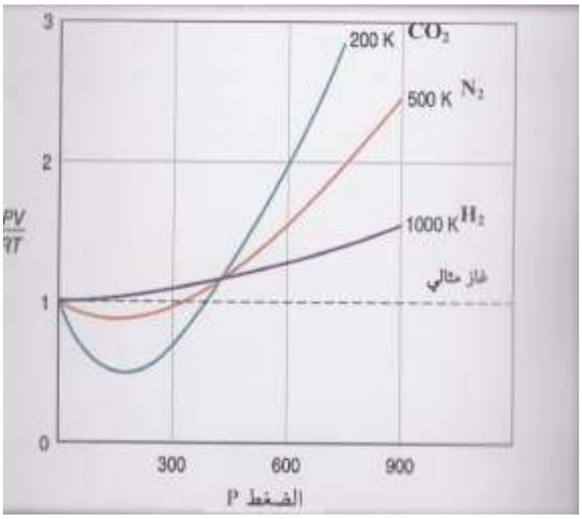
الغازات الحقيقية *The Real Gases*:

تم تعريف الغازات المثالية بانها تلك الغازات التي تطبق عليها المعادلة العامة للغازات لكل الضغوط ودرجة الحرارة. في الحقيقة لايوجد هنالك غاز مثالي فأن مكونات الغازات تبدي حيوداً واضحاً عن الصفات المثالية. ان الغازات مثل

الهيدروجين والنتروجين وثاني اوكسيد الكاربون لاتنطبق عليها معادلة الغازات المثالية فلذلك تعد غير مثالية او ماتسمى بالغازات الحقيقية *Real gases* .

لاتخضع الغازات الحقيقية بصورة دقيقة لقوانين الغاز المثالي الا عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية. تخضع الغازات الحقيقية وبصورة تقريبية الى قوانين بويل وشارل وغاي لوساك وفرضية افوكادرو بموجب معادلة الحالة لمول واحد من الغاز. ولكن عند زيادة الضغط وهبوط درجة الحرارة يكون الانحراف عن السلوك المثالي واضحاً.

يبين الشكل التالي انحراف غازات النتروجين والهيدروجين بدرجة الصفر المئوي وثاني اوكسيد الكاربون بدرجة ٤٠ °م عن السلوك المثالي، علماً بان قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم عند ضغط جو واحد تعد مساوية الى واحد في كل حالة.



يمثل الخط المستقيم المنقط خضوع الغاز لقوانين الغاز المثالي، كما يوضح الشكل بان الغازات الحقيقية تظهر انحرافات ليست قليلة عن السلوك المثالي وبخاصة عند الضغوط العالية، ولكن عندما يكون الضغط اقل من ضغط جوي واحد او ما يساويه فان الانحراف يكون قليلاً.

ولعل احسن وسيلة لتمييز الغاز المثالي عن الغاز الحقيقي هو اللجوء الى مايسمى بـ عامل الانضغاطية *The compressibility factor* .

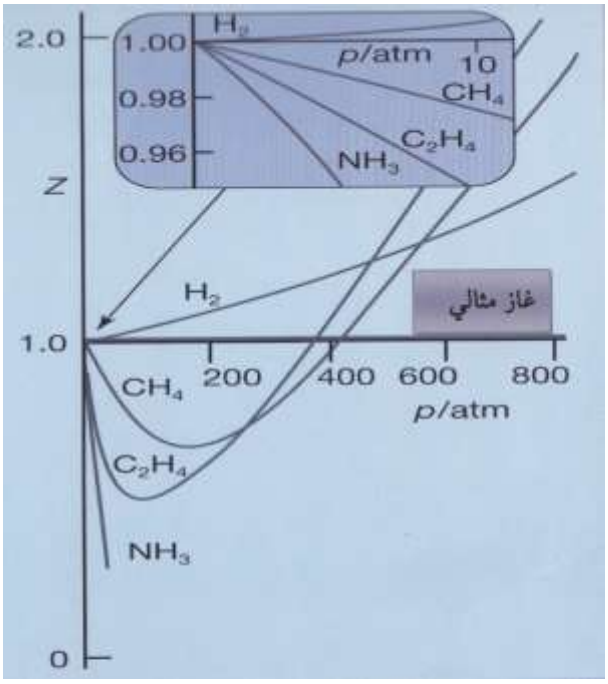
معامل الانضغاطية *The compressibility factor* :

يعرف معامل الانضغاطية حسب المعادلة التالية:

$$Z = \frac{PV}{RT} \qquad (35-1)$$

V: الحجم المولي للغاز، ويكون هذا العامل مساوياً الى واحد في الغازات المثالية، وان الحيود عن هذا الرقم هو المقياس للانحراف عن السلوك المثالي.

ان الحيود عن الخواص المثالية تحدده درجة الحرارة والضغط. ويوضح الشكل التالي العلاقة مابين معامل الانضغاطية والضغط لمجموعة من الغازات:



ان الحيود الايجابي كما يحدث لغاز الهيدروجين يعزى الى تغلب قوى التنافر القائمة بين جزيئات الغاز على قوى التجاذب الموجودة ،في حين ان الحيود السلبي يعزى الى تغلب قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئات الغاز على قوى التنافر التي تنشأ بين الجزيئات كما في غازي الامونيا والميثان.

معادلة فان ديرفالز Vander Vals Equation :

تعتبر معادلة فاندرفال من اكثر المعادلات سهولة وشهرة للغاز الحقيقي .وهي اول محاولة لتعديل معادلة الغاز المثالي لتمثيل سلوك الغازات الحقيقية .فعند اشتقاق معادلة الحالة للغاز المثالي استند الى فرضية وهي ان الغاز المثالي يتصف بصفتين هما:

١- تتكون جزيئاته من جسيمات لاحجم لها وتمثل كنقاط هندسية.

٢- تنعدم قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاته.

ولكن في الواقع الغازات الحقيقية تحت ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة يمكن تحويلها الى سوائل وهذا يدل على وجود خاصية التماسك بين الجزيئات ويدل على ان الجزيئات نفسها لها حجم محدد.

تصف معادلة فان ديرفالز حالة الغازات غير المثالية مع الاخذ بنظر الاعتبار الحقيقتين السابقتين، وعليه فان الغازات الحقيقية لاتتبع المعادلة العامة للغازات الا تحت شروط خاصة وهذا يعزى الى عاملين هما:

١- توجد قوى تجاذب بين الجزيئات لايمكن اهمالها وخاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية.

٢- تمتلك جزيئات الغاز الحقيقي حجماً وخصوصاً عندما يكون الغاز تحت ضغط عالي حيث يكون حجم الجزيئات محسوساً بالنسبة الى حجم الوعاء الذي يحتويه الغاز.

لذلك صار من الضروري تعديل المعادلة PV=nRT بحيث تأخذ بنظر الاعتبار حجم الجزيئات وقوى التجاذب بين جزيئات الغاز وتصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$(P+\Delta P)(V-\Delta V)=RT \qquad (36-1)$$

حيث ΔP يمثل مقدار التصحيح في الضغط الناتج من قوى التجاذب بين جزيئات الغاز ،و ΔV يمثل مقدار التصحيح في الحجم الناتج من اخذ حجم جزيئات الغاز بنظر الاعتبار.

معادلة فان درفال هي:

لمول واحد

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad (37-1)$$

لعدد n من المولات

$$\left(P+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \qquad (38-1)$$

تصحيح الضغط:

إن أي جزيئة من جزيئات الغاز تكون محاطة بعدد من الجزيئات من كل الجهات وبالتساوي وبذلك تكون قوى التجاذب متعادلة (أي تكون محصلة القوى مساوية صفراً) حيث تصبح الجزيئة حرة الحركة، وعندما تكون الجزيئة قريبة من جدران الإناء تخضع تلك الجزيئة لقوى جذب تجذبها نحو الداخل بعيداً عن جدران الإناء مما يقلل من الضغط المسلط على الجدران.

وان الضغط الفعلي لجدران الإناء يكون اقل من الضغط المثالي (الضغط الذي يسلطه الغاز لو لم يكن هناك تجاذب بين الجزيئات -أي عندما يسلك الغاز سلوكاً مثالياً-).

وللحصول على الضغط المثالي وجب تصحيح الضغط الفعلي P بإضافة المقدار ΔP والذي يتناسب مع قوة السحب نحو الداخل والتي تسلطها الجزيئات الداخلية للغاز

على الجزيئات القريبة من جدران الإناء، حيث يعتمد مقدار التصحيح بالضغط على عاملين هما:

١- عدد جزيئات الغاز أي كثافة الغاز ρ.

٢- عدد ضربات الجزيئات على وحدة السطح الداخلي للوعاء في وحدة الزمن وهذا بدوره أيضاً يعتمد على كثافة الغاز.

$$\Delta P \propto \rho \propto \rho$$

$$\Delta P \propto \rho^2$$

وبما إن ρ تتناسب عكسياً مع الحجم:

$$\rho \propto \frac{1}{V}$$

أي إن:

$$\Delta P \propto \frac{1}{V^2}$$

$$\Delta P = \frac{a}{V^2}$$

حيث a كمية ثابتة تعتمد على طبيعة الغاز.

ولما كان الضغط المثالي =الضغط الفعلي (P) + مقدار التصحيح في الضغط (ΔP)

سيكون الضغط المثالي = $(\Delta P + P)$ اي ان المعادلة تصبح بالشكل

$$(P + \Delta P) = (P + \frac{a}{V^2}) \qquad (39-1)$$

حيث P يمثل الضغط الفعلي الملحوظ للغاز ،اي الضغط الذي يسلطه الغاز الحقيقي على جدران الوعاء والذي يمكن قياسه فعلا.

تصحيح الحجم:

نظراً لإهمال حجم جزيئات الغاز المثالي، لذا فأن الحجم المتوفر لحركة الجسيمات هو حجم الوعاء الذي يحتوي الغاز بأكمله، بينما تمتلك جزيئات الغاز الحقيقي حجماً معيناً، لذا فأن الحجم المتوفر لحركة جزيئات الغاز يكون اقل من حجم الوعاء بمقدار الحيز الذي تشغله تلك الجزيئات، وبذلك يصحح الحجم وفقاً للفرضية التالية:

نفرض ان الجزيئة للغاز الحقيقي عبارة عن كرة نصف قطرها r

وان حجم جزيئة الغاز الواحدة = (حجم الكرة) $= \frac{4}{3}\pi r^3 =$ x

وعند تقارب جزيئتين من بعضهما البعض وفي لحظة التصادم تكون المسافة بين مركزي الجزيئتين (مركزي الكرتين) مساوية الى (2r) وفي اثناء التصادم ستحرم اي من الجزيئتين الجزيئة الاخرى من الحركة ضمن الحجم الكروي نصف قطره (2r) وهذا الحجم يدعى بـ (حجم كرة التأثير) ويرمز له بالرمز S ،اي ان نصف قطر كرة التاثير يساوي قطر الجزيئة الواحدة .

ان حجم كرة التأثير للجزيئة الواحدة =S $= \frac{4}{3}\pi\ (2r)^3 =$ 8x

نفرض حجم الكرة =X اي ان

$$S = 8\ X$$

اذا اعتبرنا حجم الوعاء هو(V) ،وكان في البداية مفرغ تماما ،وسمحنا بدخول الجزيئات واحدة بعد الاخرى.

فان الحجم المتوفر للجزيئة الأولى=V

الحجم المتوفر للجزيئة الثانية=V-S

الحجم المتوفر للجزيئة الثالثة=V-2S

الحجم المتوفر للجزيئة N =V-(N-1)S

إذن معدل الحجم المتوفر لكل جزيئة يساوي

$$= \frac{V + (V - S) + (V - 2S) + (V - 3S) + V - (N - 1)S}{N}$$

ونتيجة حل هذه المتسلسلة:

$$= V - \frac{N\,S}{2} + \frac{S}{2}$$

ولما كان عدد الجزيئات N كبير جدا مقارنة مع حجم كرة التأثير (S) فأن $\frac{S}{2}$ يمكن اهماله وعليه يصبح معدل الحجم المتوفر لكل جزيئة =$V - \frac{N\,S}{2}$

ولما كان :   S= 8x

يصبح الحجم المتوفر لكل جزيئة = $(\; V - 4NX \;) = (V - \Delta V)$

$$(V - \Delta V) = (V - b)$$

$$4NX = \Delta V = b$$

وهذا يمثل مقدار التصحيح في الحجم الذي يعطي مقدار الحجم غير المتوفر لحركة الجزيئات والذي يساوي اربع امثال الحجم الكلي للجزيئات .

وعليه تصبح المعادلة بعد اجراء التصحيحين في الضغط والحجم بالنسبة لمول واحد من الغاز :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = R\,T \qquad (37 - 1)$$

لعدد n من المولات

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (38 - 1)$$

وتدعى هذه المعادلة بمعادلة فاندرفال للحالة حيث a وb ثابتان يدعيان ثوابت فاندرفال وعندما يكون الحجم المولي كبيرا فان كل من $\frac{a}{V^2}$ وb يمكن اهمالها وحينئذ تختزل معادلة فاندرفال الى معادلة الغاز المثالي.